

## Process for obtaining a polymeric material usable in nonlinear optics and polymeric material obtained

Publication number: FR2630744

Publication date: 1989-11-03

Inventor: BARNY PIERRE LE; BROUSSOUX DOMINIQUE;  
ESSELIN SOPHIE; POCHOLLE JEAN-PAUL; RAFFY  
JEAN

Applicant: THOMSON CSF (FR)

Classification:

- international: G02B1/04; G02F1/361; G02B1/04; G02F1/35; (IPC1-7):  
C08F265/06; C08J3/24; G02F1/37

- European: G02B1/04; G02F1/361F4

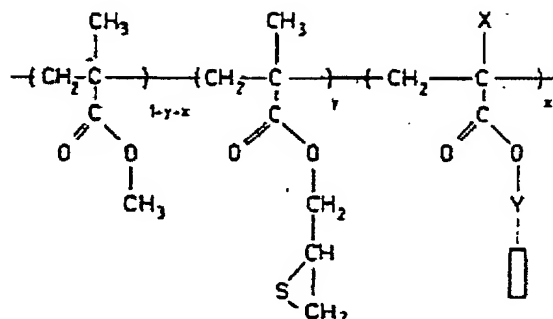
Application number: FR19880005790 19880429

Priority number(s): FR19880005790 19880429

Report a data error here

### Abstract of FR2630744

Obtaining a polymeric material usable in nonlinear optics and whose structure comprises a backbone to which side chains are attached, the material resulting from the combined use of at least one first and one second monomer. The first monomer is a crosslinkable monomer and the second monomer has a group which is active in nonlinear optics. Application to frequency doublers.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 630 744**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **88 05790**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : C 08 F 265/06; C 08 J 3/24; G 02 F 1/37.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 29 avril 1988.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 44 du 3 novembre 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : THOMSON-CSF. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Pierre Le Barny, Dominique Broussoux,  
Sophie Esselin, Jean-Paul Pocholle et Jean Raffy, Thom-  
son-CSF, S.C.P.I.

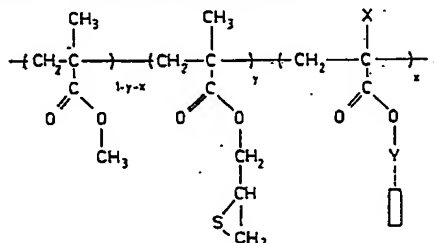
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jean Lehu, Thomson-CSF, S.C.P.I.

⑤4 Procédé d'obtention d'un matériau polymère utilisable en optique non linéaire et matériau polymère obtenu.

⑤7 L'invention concerne l'obtention d'un matériau polymère utilisable en optique non linéaire et dont la structure comporte un squelette sur lequel sont rattachées des chaînes latérales, le matériau résultant de l'association d'au moins un premier et un second monomère. Le premier monomère est un monomère réticulable et le second monomère possède un groupe actif en optique non linéaire.

Application aux doubleurs de fréquence.



FR 2 630 744 - A1

PROCEDE D'OBTENTION D'UN MATERIAU  
POLYMERE UTILISABLE EN OPTIQUE  
NON LINEAIRE ET MATERIAU POLYMERE  
OBTENU

La présente invention concerne des matériaux polymères utilisables en optique non linéaire. Plus précisément, elle concerne l'obtention d'un nouveau type de matériau qui, convenablement orienté puis stabilisé par réticulation, possède  
5 des propriétés optiques non linéaires permettant de générer le second harmonique et de moduler électriquement une onde électromagnétique dont la longueur d'onde peut être comprise entre 0,6 et 2  $\mu$ .

10 Depuis le développement des sources lumineuses intenses fournies par les lasers, les effets électrooptiques ont été mis en application dans beaucoup de domaines tels que les télécommunications optiques et le traitement optique des signaux. Les effets électrooptiques sont induits dans des  
15 matériaux diélectriques (c'est-à-dire des corps transparents à une onde électromagnétique) par l'application de champs électriques. Ces champs électriques peuvent être ceux associés à des faisceaux lumineux incidents sur le matériau diélectrique. L'indice de réfraction du matériau diélectrique transparent  
20 devient alors fonction de l'intensité du ou des faisceaux incidents, ce qui ouvre le domaine de l'optique non linéaire (génération d'harmoniques, transposition de fréquence, mémoires optiques, etc...)

Lorsqu'un champ électrique  $\vec{E}$  est appliqué à un  
25 diélectrique, les particules chargées électriquement et qui forment la matière du diélectrique (électrons, atomes ionisés) se trouvent écartés de leur position d'équilibre d'une distance

qui est fonction à la fois de l'intensité du champ  $\vec{E}$ , des forces électrostatiques de rappel auxquelles ces particules se trouvent soumises, de la fréquence du champ électrique appliqué et de l'arrangement des molécules du diélectrique. Il en résulte une polarisation de la matière que l'on note par le vecteur  $\vec{P}$  et qui est égale par définition au produit de la densité des charges déplacées par le vecteur représentatif de ce déplacement. Entre le champ électrique  $\vec{E}$  et le vecteur de polarisation lié à la matière  $\vec{P}$ , il existe une relation matricielle de la forme

$$\vec{P} = \|\chi\| \cdot \vec{E}$$

si l'intensité du champ électrique appliqué n'est pas trop élevée. Si le milieu est isotrope,  $\|\chi\|$  se réduit à un scalaire. Dans le cas général des milieux anisotropes,  $\|\chi\|$  est un tenseur.

Cependant, si on applique au diélectrique un champ électromagnétique intense, de fréquence optique, la polarisation induite n'est plus proportionnelle au champ optique appliqué, mais présente des termes non linéaires proportionnels au carré et au cube des champs appliqués. L'ensemble des effets produits pour ces polarisations non linéaires a été très étudié depuis la découverte par FRANKEN de la génération de second harmonique par un cristal de quartz soumis au rayonnement d'un laser à rubis (P.A. FRANKEN, A.E. HILL, C.W. PETERS, G. WEIMREICH, Phys. Rev. Lett., Vol. 7, 1961, p. 118).

On peut décrire la réponse d'un milieu à l'application d'un champ électromagnétique par le développement de la polarisation induite en série entière du champ électrique appliqué :

$$\vec{P} = \|\chi^{(1)}\| \cdot \vec{E} + \|\chi^{(2)}\| \cdot |\vec{E}| \cdot \vec{E} + \dots$$

Le premier terme de ce développement représente la polarisation linéaire, alors que le  $n$ -ième terme traduit la

réponse non linéaire du  $n$ ème ordre du milieu au champ appliqué. Les coefficients  $\chi^{(n)}$  sont des tenseurs d'ordre  $(n+1)$  qu'on appelle tenseurs de susceptibilité non linéaire du  $n$ ème ordre. Les différents termes contenus dans  $\vec{P}$  décroissent très vite avec l'ordre  $n$  et ce n'est qu'avec l'apparition des sources lumineuses intenses que représentent les faisceaux lasers qu'on a pu exploiter les effets électrooptiques non linéaires correspondant à la susceptibilité d'ordre 2.

Pour certains diélectriques et sous certaines conditions, une polarisation induite par un faisceau lumineux incident et correspondant à une quantité d'énergie emmagasinée, donne lieu au rayonnement d'une onde oscillant à une fréquence double de celle du faisceau lumineux incident, ce qui correspond à la restitution d'une partie de l'énergie emmagasinée.

L'une des conditions nécessaires pour qu'un diélectrique puisse générer, par effet non linéaire, une onde représentant le second harmonique d'un faisceau lumineux incident, est que son tenseur de susceptibilité d'ordre 2 soit différent de zéro. Les tenseurs  $\chi^{(n)}$  étant définis à partir des propriétés des cristaux, on peut fortement restreindre le nombre de coefficients indépendants des tenseurs  $\chi^{(n)}$  à  $3^{n+1}$  composantes en utilisant les propriétés de symétrie du milieu. C'est ainsi que  $\chi^{(2)}$  ne sera différent de zéro que dans des milieux non centrosymétriques. Ceci exclut donc tous les milieux amorphes (verres, polymères classiques) qui sont couramment utilisés en optique des couches minces.

Actuellement, les matériaux les plus couramment utilisés pour obtenir le phénomène de génération de second harmonique en optique non linéaire sont des monocristaux minéraux comme le niobate de lithium ou le dihydrogénophosphate de potassium (KDP). Cependant, les composés organiques possèdent dans ce domaine un certain nombre d'avantages sur les sels minéraux. En effet, aux fréquences relevant du domaine de l'optique, les effets non linéaires auxquels ils donnent

naissance sont d'origine purement électronique, ce qui conduit à une réponse quasi instantanée de ces matériaux et les qualifie pour des applications dans le domaine du traitement ultra-rapide du signal optique. D'autre part, ils ont un seuil de dommage optique (encore désigné sous le terme de photoréfringence) plus élevé. Enfin, ils offrent un potentiel énorme en ingénierie moléculaire permettant d'obtenir des matériaux possédant de plus grandes susceptibilités du second ordre  $\chi^{(2)}$ .

Pour obtenir un matériau présentant une forte susceptibilité du second ordre  $\chi^{(2)}$ , il faut non seulement qu'il soit formé de molécules ayant une valeur d'hyperpolarisabilité  $\beta$  élevée, mais qu'en plus ces molécules s'arrangent de manière telle qu'elles forment un édifice non centrosymétrique.

Le meilleur moyen connu actuellement d'obtenir des molécules ayant une très grande hyperpolarisabilité est de synthétiser des composés formés d'un système d'électrons  $\pi$  conjugués et présentant une asymétrie de charges. C'est le cas par exemple du diméthylaminonitrostilbène (DANS). Mais pour que le composé donne naissance au phénomène de génération de second harmonique, il faut en plus que l'arrangement moléculaire préserve à l'échelle macroscopique la dissymétrie de densité électronique qui existe à l'échelle moléculaire. Pour satisfaire cette condition, il est nécessaire d'obtenir des monocristaux non centrosymétriques. Cependant, le taux de réussite dans l'obtention de tels cristaux n'est que de 20 % avec les composés non chiraux. En effet, les molécules comme le DANS présentent un fort moment dipolaire permanent et s'apparient tête-bêche, ce qui conduit à un système centrosymétrique.

Un autre type de structure ordonnée de molécules possédant une réponse non linéaire très grande et capables de générer le second harmonique d'une onde électromagnétique est constitué par des polymères. Les films de polymère sont particulièrement intéressants puisqu'ils peuvent être appliqués sur de très grandes surfaces (par rapport à la taille des

monocristaux) et sur des substrats de nature variée. Enfin, ils peuvent être produits beaucoup plus rapidement que les monocristaux et pour un faible coût.

Jusqu'à présent, les matériaux polymères qui ont été étudiés sont :

- soit une solution solide de la molécule active en optique non linéaire dans un polymère, ce polymère étant un polymère amorphe comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou un polymère cristal liquide à chaînes latérales,

- soit un copolymère cristal liquide à chaînes latérales dans lequel l'entité génératrice du second harmonique et le groupe mésogène sont directement liés au squelette du polymère ce qui permet d'augmenter la teneur en entité non linéaire, comme le décrit la demande de brevet FR 2 597 109.

Ces matériaux polymères de l'art connu présentent cependant deux inconvénients majeurs. Après polarisation sous un champ électrique continu, ils sont le siège de phénomènes de relaxation qui détruisent en partie l'orientation non centrosymétrique préalablement établie et qui, par conséquent, diminuent la susceptibilité d'ordre deux du film. Il apparaît impossible d'utiliser des méthodes lithographiques pour créer un ensemble de motifs en relief dans un film déposé sur un substrat. Ceci est d'autant plus gênant que l'obtention de ces motifs est indispensable pour une application en optique intégrée.

Afin de pallier ces inconvénients, l'invention propose un matériau polymère bifonctionnel. Il possède une fonction réticulable permettant de figer dans le temps l'orientation moléculaire préalablement ou simultanément induite par l'application d'un champ électrique. Il possède aussi une fonction optique permettant d'obtenir une fois orientée et réticulée une couche à propriétés optiques non linéaires. La propriété de réticulation permet en outre de réaliser des guides optiques déposés sur un substrat par un procédé lithographique.

L'invention a donc pour objet un procédé d'obtention d'un matériau polymère utilisable en optique non linéaire, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

5 - 1ère étape : association d'au moins un premier et un second monomère, le premier monomère étant un monomère réticulable, le second monomère étant formé de molécules actives en optique non linéaire, l'association conduisant à un composé réticulable,

10 - 2ème étape : polarisation desdites molécules actives du composé par application d'un champ électrique,

- 3ème étape : réticulation du composé.

15 L'invention a aussi pour objet un matériau polymère utilisable en optique non linéaire, le matériau résultant de l'association d'au moins un premier et un second monomère, caractérisé en ce que ledit premier monomère est un monomère réticulable, ledit second monomère étant formé de molécules actives en optique non linéaire, le matériau polymère ayant une structure réticulée induite par le premier monomère.

20 L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre non limitatif, et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

25 - la figure 1 est un diagramme représentant l'évolution en fonction du temps de la susceptibilité du second ordre pour des matériaux selon l'art connu,

- la figure 2 représente la structure moléculaire d'un polymère selon l'invention,

30 - la figure 3 représente la structure moléculaire d'un terpolymère,

- la figure 4 représente la structure moléculaire d'un terpolymère selon l'invention,

35 - les figures 5 à 8 illustrent les différentes étapes réactionnelles d'un procédé de synthèse du terpolymère représenté à la figure 4;



- la figure 9 est un diagramme représentant l'évolution en fonction du temps de la susceptibilité du second ordre pour un matériau selon l'invention.

5 On a regroupé sur la figure 1 le comportement en fonction du temps de la susceptibilité du second ordre pour des matériaux de l'art connu. Sur le diagramme de la figure 1, l'axe des ordonnées représente  $d_{\text{eff}}$  (en unités arbitraires) qui est la composante principale du tenseur susceptibilité du second  
10 ordre et l'axe des abscisses représente le temps  $t$  en heures.

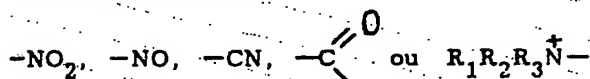
La courbe 1 se rapporte à un film de PMMA dopé avec 9,1 % en poids d'un colorant azoïque et polarisé sous une température de 100°C par un champ électrique continu de 75 V /  $\mu$ . Le colorant azoïque utilisé possède une fonction nitro  
15 comme groupement électro-accepteur et une fonction amino comme groupement donneur d'électrons. Le film a une épaisseur d'environ 1,3  $\mu$ . La courbe 2 se rapporte à un monocristal minéral qui est le niobate de lithium. La comparaison des courbes 1 et 2 montre que, du point de vue de l'efficacité le matériau polymère  
20 dopé est plus intéressant que le monocristal minéral. Cependant, le polymère présente un inconvénient important constitué par le phénomène de relaxation qui présente d'abord une phase rapide puis une phase plus lente.

Le matériau polymère selon l'invention sera formé à  
25 partir d'au moins deux monomères : un monomère réticulable et un monomère possédant un groupe actif en optique non linéaire. On peut adjoindre à ces monomères d'autres monomères pour conférer au polymère d'autres propriétés. L'association des monomères peut donner lieu à un polymère dont la structure  
30 comporte un squelette sur lequel sont rattachées des chaînes latérales, chaque monomère possédant un élément du squelette et une chaîne latérale. A titre d'exemple non limitatif, le reste de la description portera sur un tel polymère, obtenu à partir de trois monomères de base.

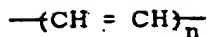
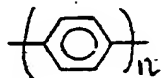
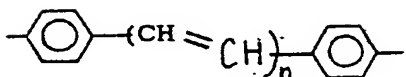
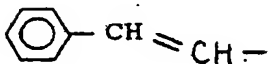
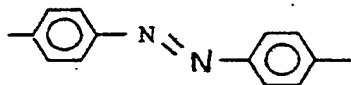
La figure 2 représente la structure moléculaire d'un polymère selon l'invention. Il s'agit d'un terpolymère comprenant les monomères suivants : le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'épithioglycidyle et un monomère colorant. Pour le monomère réticulable constitué par le méthacrylate d'épithioglycidyle,  $y$  représente sa fraction molaire dans le terpolymère. Pour le monomère colorant,  $x$  représente sa fraction molaire dans le terpolymère (de préférence  $x$  sera  $\leq 0,3$ ).

Le rapport  $\frac{y}{1-x-y}$  est avantageusement compris entre 0,25

et 0,5 et de préférence voisin de 0,3. Le monomère colorant peut comporter éventuellement un espaceur  $Y$  choisi parmi les groupements du type  $(CH_2)_n$  avec  $2 \leq n \leq 15$  ou  $(CH_2-CH_2-O)_n$  avec  $1 \leq n \leq 5$ .  $X$  peut être  $CH_3$ ,  $H$  ou  $Cl$ . Le symbole rectangulaire représente le groupe actif en génération de seconde harmonique. Il a la structure chimique suivante :  $D - (système \text{ à électrons } \pi \text{ délocalisés}) - A$ .  $D$  désigne un groupement donneur d'électrons et  $A$  un groupement accepteur d'électrons.  $D$  est choisi de préférence parmi les fonctions chimiques suivantes : amines secondaires  $-NH-R$  ( $R$  désignant un radical alkyle), amines tertiaires  $-NR_1R_2$  ( $R_1$  et  $R_2$  désignant des radicaux alkyles), un atome d'oxygène ou un atome de soufre.  $A$  peut être choisi parmi les fonctions chimiques suivantes :



( $R_1, R_2, R_3$  étant des radicaux alkyles). Quant au système à électrons délocalisés, il peut appartenir à l'une des fonctions chimiques suivantes :

avec  $1 \leq n \leq 5$ avec  $1 \leq n \leq 3$ avec  $1 \leq n \leq 3$ 

15

Le polymère ainsi défini peut être obtenu de différentes façons. On peut par exemple greffer l'entité non linéaire sur le terpolymère représenté à la figure 3 et qui possède une fonction chimique capable de créer une liaison (-COM), X représentant  $\text{CH}_3$ , H ou Cl et M représentant  $\text{OLi}$ ,  $\text{ONa}$ ,  $\text{OK}$  ou  $\text{Cl}$  (Procédé I). On peut aussi réaliser la terpolymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle, du méthacrylate d'épithioglycidyle et du monomère colorant (Procédé II).

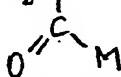
25

L'élaboration des différents monomères et des terpolymères ci-dessus ne pose pas de problème particulier à l'homme de l'art.


Dans le cas où la synthèse est effectuée selon le Procédé I, le terpolymère de la figure 3 est obtenu par polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle, du méthacrylate d'épithioglycidyle et du monomère réactif  $\text{CH}_2=\text{CX}$ . Ce monomère réactif est commercial dans les


35

cas où X est  $\text{CH}_3$  ou H et où M est Cl. Le greffage de l'entité



active en génération de seconde harmonique se fait par action du terpolymère de la figure 3 :

- sur la molécule Z-Y- terminée par un atome d'halogène Z (qui peut être Cl, Br ou I) quand M représente OLi, ONa ou OK,

- sur la molécule HO-Y- terminée par une fonction alcool quand M représente Cl.

Pour illustrer la synthèse du terpolymère représenté à la figure 2 selon le Procédé II, on va décrire toutes les étapes menant à l'obtention du matériau représenté à la figure 4. Ce terpolymère est synthétisé en 5 étapes à partir des produits commerciaux suivants : le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de glycidyle, le chlorure d'acryloyle, le 4-fluorobenzaldéhyde, le 4-hydroxypipéridine et l'acide 4-nitrophénylacétique.

Réaction 1 : synthèse du méthacrylate de 2,3 épithiopropyle.

Ce composé est synthétisé par action de la thiorée sur le méthacrylate de glycidyle selon la méthode décrite dans l'article de F.E. ROGERS, JOURNAL OF POLYMERS SCIENCE A, VOL. 3, P 2701, 1965. La réaction intervenant dans cette synthèse est représentée à la figure 5.

Réaction 2 : synthèse du (hydroxy-4 pipéridyle) -4' benzaldéhyde.

Cet aldéhyde est obtenu par substitution nucléophile du fluoro -4 benzaldéhyde par la hydroxy -4 pipéridine, en présence de carbonate de potassium anhydre dans l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) comme solvant. La figure 6 illustre la réaction correspondante.

Réaction 3 : synthèse du (hydroxy-4 pipéridyle) -4' nitro-4'' stilbène.

Le stilbène est préparé par une réaction de Knoevenagel entre le nitro-4 phénylacétique et l'aldéhyde obtenu à l'issue de la réaction 2, en présence de pipéridine. La figure 7 illustre la réaction correspondante.

Réaction 4 : synthèse du (acryloyloxy-4 pipéridyle)-4' nitro-4" stilbène.

5 Ce monomère est synthétisé par action de l'alcool obtenu à l'issue de la réaction 3 sur le chlorure d'acryloyle en présence de pyridine. La figure 8 illustre la réaction correspondante.

Le monomère est purifié par chromatographie sur silice, avec le chloroforme comme éluant, suivie d'une recrystallisation dans un mélange d'éthanol et de chloroforme.

10 Réaction 5 : synthèse du terpolymère représenté à la figure 4.

Ce terpolymère est obtenu par polymérisation radicalaire en utilisant l' $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur radicalaire et le diméthylformamide (DMF) comme solvant, sous une température de 70°C pendant 20 heures.

15 Le rendement en polymère est de 87,5 %. La teneur en colorant du terpolymère a été déterminée par une méthode de résonance magnétique nucléaire et spectroscopie ultra-violet ( $\lambda$  max = 427 nm, solvant DMF).

20 La température de transition vitreuse du polymère est de 118° C.

A partir de ce terpolymère, on peut obtenir un film orienté et réticulé. Le film est déposé par centrifugation sur une lame de verre recouverte d'oxyde d'indium et d'étain conducteur (ITO). Après séchage sous vide, une seconde électrode est déposée sous vide sur le film de polymère. La seconde électrode peut être de l'aluminium ou de l'ITO. Dans le cas d'une électrode d'aluminium, celle-ci pourra être éliminée après polarisation par action de la soude concentrée.

25

30 L'épaisseur du film de polymère peut être comprise entre 0,5 et plusieurs  $\mu$ .

Le film de polymère est ensuite polarisé par application d'un champ électrique continu entre les deux électrodes, à une température supérieure à la température de transition

vitreuse, suivie d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante et sous champ électrique.

Juste après cette opération, le film est soumis à un faisceau de rayons X mous ( $\lambda = 13$  angströms) pour effectuer la réticulation.

5 Dans le cas du terpolymère de la figure 4, on a procédé de la manière suivante. Le polymère a été dissous dans la méthylisobutylcétone (concentration : 15 %). Un film de 2  $\mu$  d'épaisseur a été déposé sur une électrode d'ITO. Après séchage  
10 sous vide à 90°C pendant 1 heure, une électrode d'aluminium a été déposée sous vide sur le film de polymère. La polarisation du film a été effectuée à 130°C au moyen d'un champ électrique de 60V/ $\mu$ . Après refroidissement sous champ, la réticulation a été obtenue par exposition du film, pendant 1 heure, à un  
15 faisceau de rayons X mous (énergie : 0,9 keV) dont le flux était de 80 W/cm<sup>2</sup> (puissance du canon à électrons : 300 W).

Exposé à un rayonnement laser de 1,06  $\mu$ , le film génère une onde de 0,53  $\mu$ . Sa susceptibilité du second ordre est d'environ 30 pm/V soit 5 fois la valeur de celle du niobate  
20 de lithium. Elle est stable dans le temps comme le montre la figure 9 qui est un diagramme représentant le comportement en fonction du temps de la susceptibilité du second ordre du terpolymère. L'axe des ordonnées est gradué en unités arbitraires.

25 Le terpolymère décrit ci-dessus à titre d'exemple a une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante mais l'invention s'applique également à des polymères, et notamment des terpolymères, à température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante puisque  
30 l'orientation sous champ électrique peut être effectuée pendant la réticulation sous rayons X, électrons ou rayonnement ultra-violet.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un matériau polymère utilisable en optique non linéaire, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

5 - 1ère étape : association d'au moins un premier et un second monomère, le premier monomère étant un monomère réticulable, le second monomère étant formé de molécules actives en optique non linéaire, l'association conduisant à un composé réticulable,

10 - 2ème étape : polarisation desdites molécules actives du composé par application d'un champ électrique,

- 3ème étape : réticulation du composé.

15 2. Procédé selon la revendication 1., caractérisé en ce que la première étape et la seconde étape sont réalisées simultanément.

20 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'association des monomères est obtenue par polymérisation.

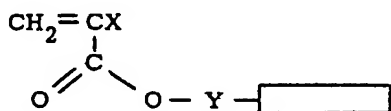
25 4. Matériau polymère utilisable en optique non linéaire, le matériau résultant de l'association d'au moins un premier et un second monomère, caractérisé en ce que le premier monomère est un monomère réticulable, le second monomère étant formé de molécules actives en optique non linéaire, le matériau polymère ayant une structure réticulée induite par le premier monomère.

30 5. Matériau polymère selon la revendication 4, caractérisé en ce que sa structure comporte un squelette sur lequel sont rattachées des chaînes latérales, chaque monomère

apportant à la structure une partie du squelette et une chaîne latérale.

5 6. Matériau polymère selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le monomère réticulable est le méthacrylate d'épithioglycidyle.

10 7. Matériau polymère selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le second monomère possède la structure moléculaire suivante :



15 X pouvant être  $\text{CH}_3$ , H ou Cl,

Y étant soit rien, soit  $(\text{CH}_2)_n$  avec  $2 \leq n \leq 15$ , soit  $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$  avec  $1 \leq n \leq 5$

20  $\boxed{\phantom{0000}}$  étant un groupement du type D (système à électrons  $\pi$  délocalisés) - A, D désignant un groupe donneur d'électrons, A un groupe accepteur d'électrons.

25 8. Matériau polymère selon la revendication 7, caractérisé en ce que D est choisi parmi les fonctions chimiques suivantes :

- amine secondaire  $-\text{NH}-\text{R}$ , R étant un radical alkyle,
- amine tertiaire  $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ,  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  étant des radicaux alkyles,
- 30 • un atome d'oxygène,
- un atome de soufre.

9. Matériau polymère selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que A est choisi parmi les fonctions

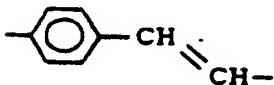


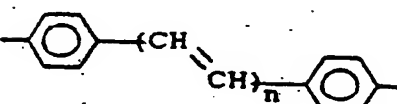
chimiques suivantes :  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NO}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{C}(=\text{O})$  ou  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}^+$  où  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  sont des radicaux alkyles.

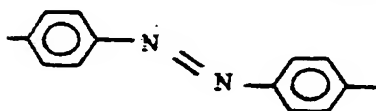
10. Matériau polymère selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que le système à électrons  $\pi$  délocalisés est l'une des fonctions chimiques suivantes :

10  $-(\text{CH}=\text{CH})_n-$  avec  $1 \leq n \leq 5$

 avec  $1 \leq n \leq 3$

15 

20  avec  $1 \leq n \leq 3$

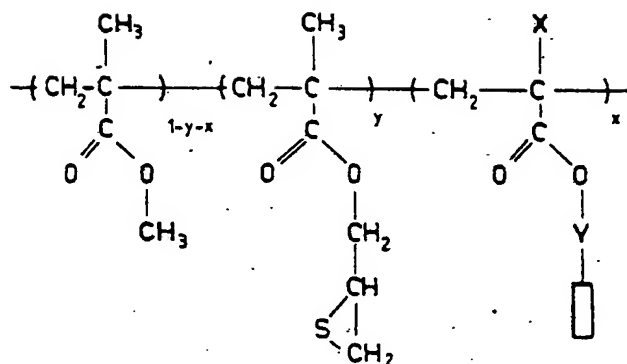


25

11. Matériau polymère selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisé en ce qu'il est formé d'un troisième monomère constitué par le méthacrylate de méthyle.

30

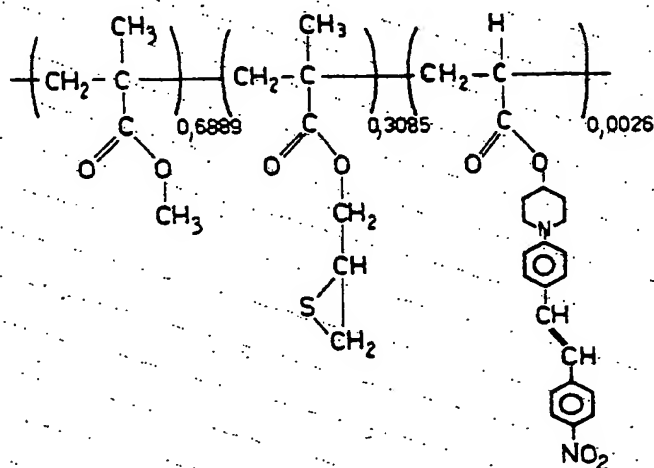
12. Matériau polymère selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il a la structure suivante :



13. Matériau polymère selon la revendication 12, caractérisé en ce que les coefficients x et y satisfont les relations suivantes :

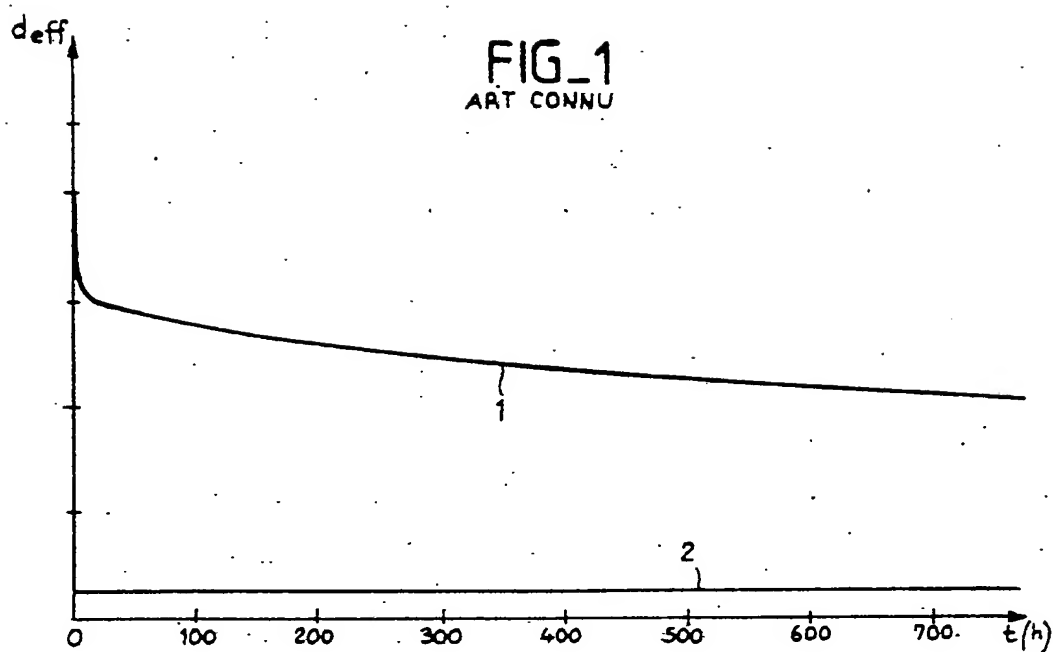
$$\begin{array}{c}
 x \leq 0,3 \\
 0,25 \leq \frac{y}{1-x-y} \leq 0,5
 \end{array}$$

14. Matériau polymère selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il a la structure suivante :

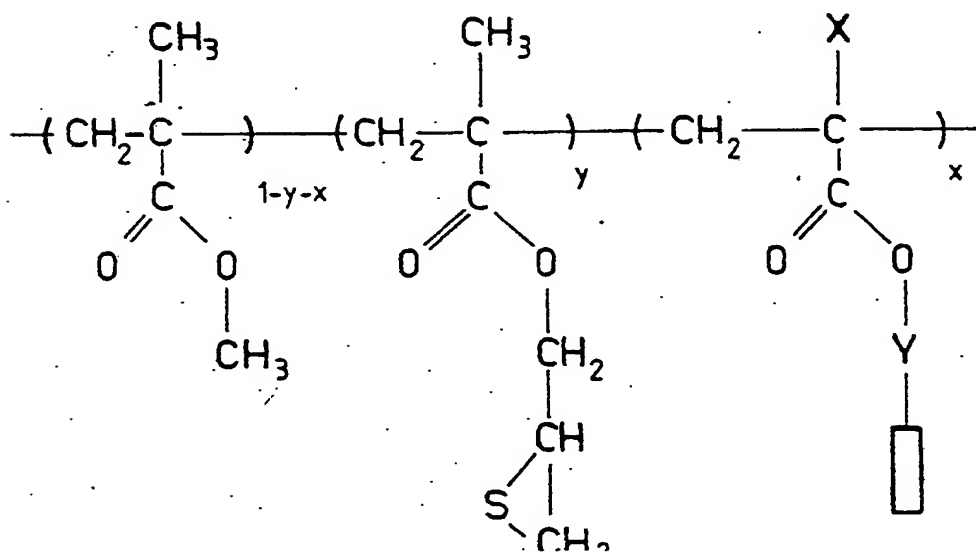


2630744

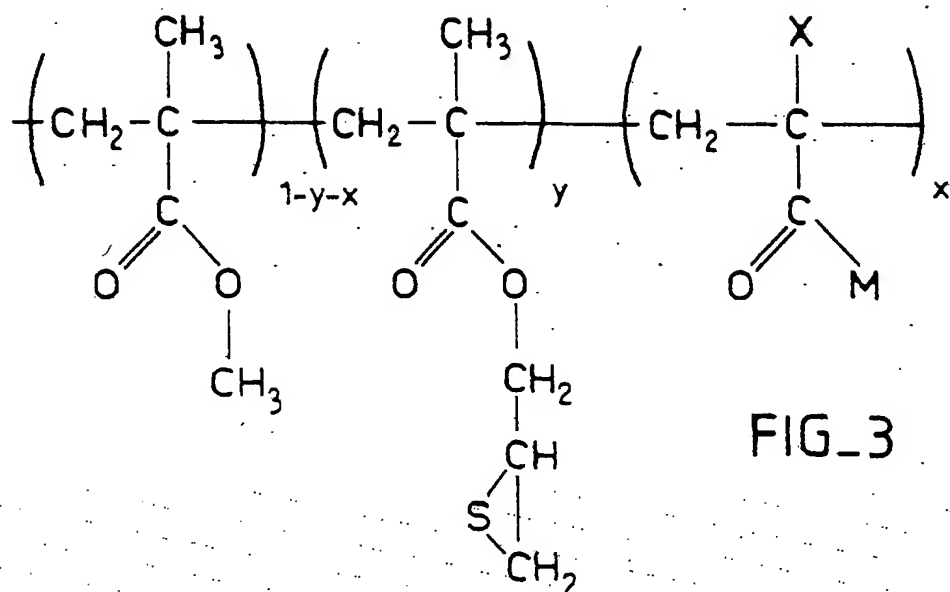
1/4



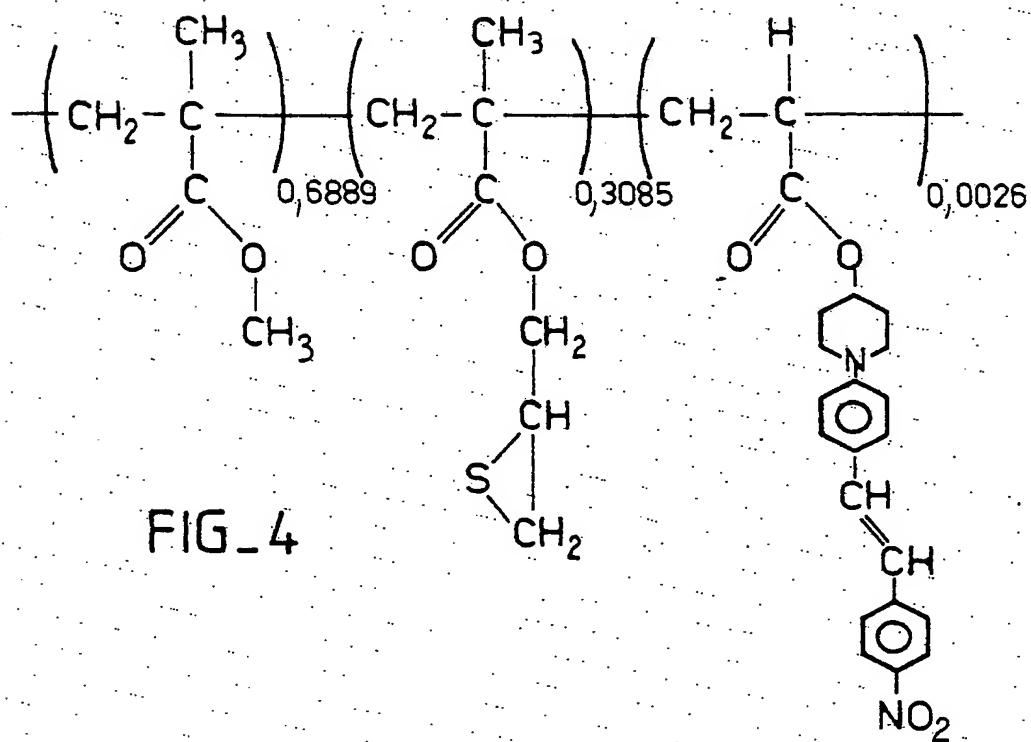
**FIG\_2**



2/4



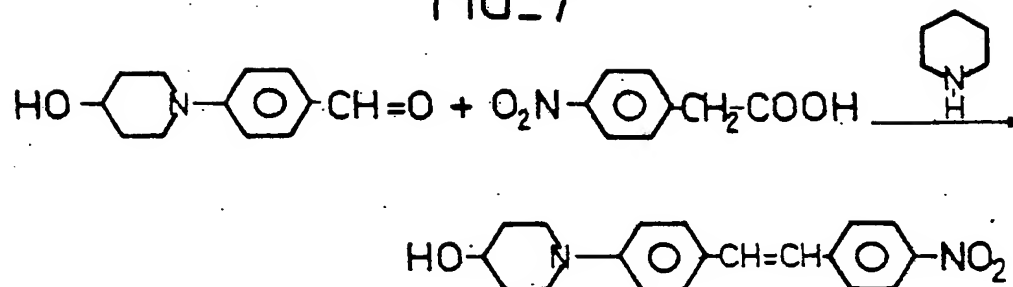
FIG\_3



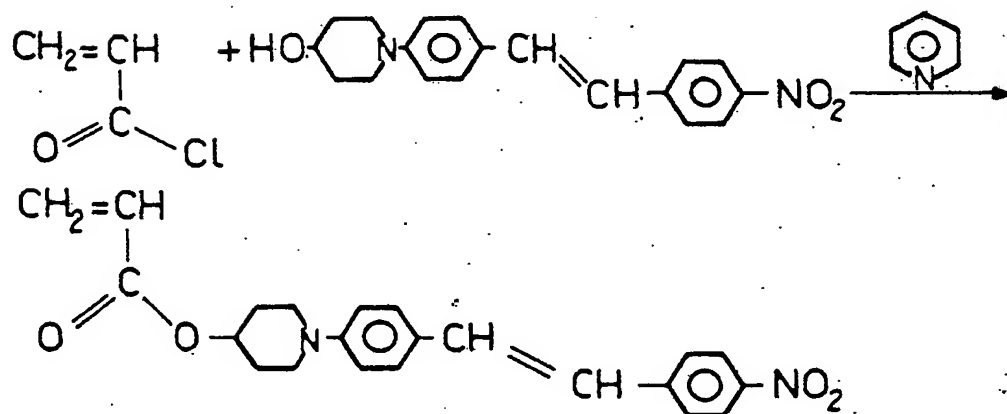
FIG\_4

4/4

FIG\_7



FIG\_8



FIG\_9

